

⑬ Int. Cl.⁸

G 02 F 1/1337

識別記号

5 2 5

庁内整理番号

8806-2H

⑭ 公開 平成2年(1990)11月27日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全5頁)

⑮ 発明の名称 液晶セル用配向処理剤

⑯ 特 願 平1-108529

⑰ 出 願 平1(1989)4月27日

⑱ 発 明 者 阿 部 豊 彦 千葉県市原市五井南海岸11番地1 日産化学工業株式会社
高分子研究所内

⑲ 発 明 者 袋 裕 善 千葉県市原市五井南海岸11番地1 日産化学工業株式会社
高分子研究所内

⑳ 発 明 者 三 科 誠 人 千葉県市原市五井南海岸11番地1 日産化学工業株式会社
高分子研究所内

㉑ 発 明 者 佐 藤 暉 美 千葉県市原市五井南海岸11番地1 日産化学工業株式会社
高分子研究所内

㉒ 出 願 人 日産化学工業株式会社 東京都千代田区神田錦町3丁目7番地1

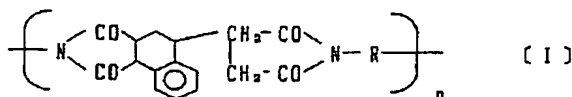
明 細 書

1. 発明の名称

液晶セル用配向処理剤

2. 特許請求の範囲

(1)一般式〔I〕



(式中、Rは2価の有機基を表し、nは4～1000の整数を表す。)

で表される繰り返し単位を有するポリイミド樹脂よりなる液晶セル用配向処理剤。

(2)一般式〔I〕で表される繰り返し単位を有するポリイミド樹脂が、3,4-ジカルボキシ-1,2,3,4-テトラヒドロ-1-ナフタレンコハク酸無水物と1級ジアミンを反応、重合させ、ポリアミック酸中間体とした後、脱水閉環してイミド化するものであり、そのイミド化率が20%以上であることを特徴とする液晶セル用配向処理剤。

3. 発明の詳細な説明

(イ) 産業上の利用分野

本発明は液晶セル用配向処理剤に関するものであり、更に詳しくは液晶セル駆動時に優れた電圧保持特性の得られる液晶セル用配向処理剤に関するものである。

(ロ) 従来の技術

液晶セルは液晶の電気光学的变化を利用した表示素子であり、装置的に小型軽量であり消費電力が小さい等の特性が注目され、近年各種ディスプレイ用の表示素子として目覚ましい発展を遂げている。

なかでも正の誘電異方性を有するネマチック液晶を用い、相対向する一対の電極基板のそれぞれの界面で液晶分子を基板に対し平行に配列させ、且つ液晶分子の配向方向が互いに直交するように両基板を組合せた、ツイステッドネマチック型

(以下、TN型と略記する)の電界効果型液晶セルはその代表的なものである。

このようなTN型の液晶セルにおいては、液晶分子の長軸方向を基板表面に均一、且つ平行に配

向させることが重要である。

液晶を配向させる代表的な方法としては、従来より次の二つの方法が知られている。

第1の方法は、酸化珪素等の無機物を基板に対し斜め方向から蒸着することにより基板上に無機質膜を形成し、蒸着方向に液晶分子を配向させる方法である。この方法では安定した配向は得られるものの工業的には効率的ではない。

第2の方法は、基板表面に有機質被膜を設けその表面を綿、ナイロン、ポリエステル等の布で一定方向にラビングし、ラビング方向に液晶分子を配向させる方法である。

この方法は比較的容易に安定した配向が得られるため、工業的には専らこの方法が採用されている。

有機質膜としては、ポリビニルアルコール、ポリオキシエチレン、ポリアミド、ポリイミド等が挙げられるが、化学的安定性、熱的安定性等の点からポリイミドが最も一般的に使用されている。

(ハ) 発明が解決しようとする課題

ダイオード等のアクティブ素子を設けたもので素子構造が複雑であるという難点はあるが、大画面のセルでも鮮明な画像が得られるため、液晶テレビを初めとした各種大型液晶ディスプレイ用の表示方式として開発が盛んである。

このアクティブマトリックス方式の場合には各画素は走査電圧が印加された時にスイッチONとなるが、次の走査電圧が印加される迄は回路は完全に遮断されることになり、この間は各画素のON状態は保たれねばならない。

即ち、ある一定期間にわたって電圧が保持される、いわゆるセルの電圧保持特性が表示の鮮明度を決定する重要な要素となる。

この電圧保持特性に影響を与える要因は、液晶の純度、セル中の不純物イオン、水分、界面相互作用による分極等が考えられているが、液晶配向膜も大きく影響することも知られている。

一般に無機質膜を液晶配向膜として用いた場合は、良好な電圧保持特性が得られるが工業的に専ら用いられている有機質膜を液晶配向膜として用

近年液晶セルは、画像表示等のような多くの情報表示を必要とするものが要求されるようになり、このためセグメント型表示からドットマトリックス型構成のものに移行してきた。

更にドットマトリックス型表示には、単純マトリックス方式とアクティブマトリックス方式の二つが知られている。

前者は対向する2枚の基板上の電極をそれぞれ帯状に分割し、一方を走査電極、他方を信号電極として互いに直交するように組み合わせたセルで分割されたそれぞれの電極群の各交差点が画素を形成し、これらの電極群に選択的に電圧を印加することにより任意の情報を表示することができるものである。

この方式は表示部の構造が簡単で、大面積のもので容易に作る事ができるという利点がある反面、セル面積が大きくなるとクロストーク現象が顕著となり、鮮明な画像を得にくいという欠点がある。

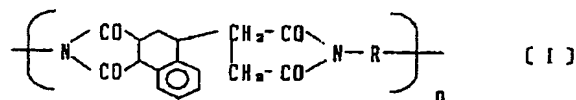
これに対し後者は、各々の画素にトランジスタ、

いた場合には、電圧保持特性が著しく低下するということが大きな問題となっていた。

(ニ) 課題を解決するための手段

本発明者は、上記問題点を解決すべく鋭意努力した結果、本発明を完成するに至った。

即ち、本発明は(1)一般式〔I〕



(式中、Rは2価の有機基を表しnは4～1000の整数を表す)

で表される繰り返し単位を有するポリイミド樹脂よりなる液晶セル用配向処理剤、

及び(2)一般式〔I〕で表される繰り返し単位を有するポリイミド樹脂が、3,4-ジカルボキシ-1,2,3,4-テトラヒドロ-1-ナフタレンコハク酸二無水物と1級ジアミンを反応、重合させてポリアミック酸中間体とした後、脱水閉環してイミド化するものであり、そのイミド化率が20%以上であることを特徴とする液晶セル用配向処理剤に関する

ものである。

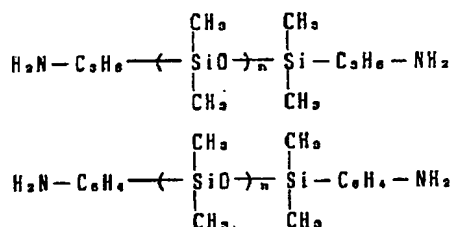
本発明の配向処理剤は、透明電極の付いたガラス或いはプラスチックフィルム等の透明基板上にポリイミド樹脂膜を形成せしめ、次いでラビング処理を施すことによって液晶セル用配向処理剤として使用するものである。

本発明の配向処理剤を使用することにより、液晶セル駆動時に優れた電圧保持特性を得ることができる。

本発明の一般式〔I〕の繰り返し単位を有するポリイミド樹脂は、一般に3,4-ジカルボキシ-1,2,3,4-テトラヒドロ-1-ナフタレンコハク酸二無水物と1級ジアミンを反応、重合させてポリアミミック酸中間体とし、脱水閉環イミド化して得ることができる。

この際、使用される1級ジアミンは特に限定されるものではないが、あえてその具体例を挙げれば、p-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルエーテル、2,2'-ジアミノジフェニルプロパ

ン、ジアミノジフェニルスルホン、ジアミノベンゾフェノン、ジアミノナフタレン、1,4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1,3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、4,4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ジフェニルスルホン、2,2'-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン等の芳香族ジアミン、ビス(4-アミノシクロヘキシル)メタン、ビス(4-アミノ-3-メチルシクロヘキシル)メタン等の脂環式ジアミン及びテトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン等の脂肪族ジアミン、更には



(式中、nは1～10の整数を表す)

等のシリコンジアミン等が挙げられる。

又、これらのジアミンの1種又は2種以上を混

合して使用することもできる。

本発明の配向処理剤に使用されるテトラカルボン酸二無水物は、3,4-ジカルボキシ-1,2,3,4-テトラヒドロ-1-ナフタレンコハク酸二無水物(以下、TDAと略す)であるが、本発明の目的を損なわない限りにおいては、その他のテトラカルボン酸二無水物を混合して用いても構わない。

その具体例としてはピロメリット酸二無水物、ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、及びビフェニルテトラカルボン酸二無水物等の芳香族テトラカルボン酸二無水物、シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、シクロプロパンテトラカルボン酸二無水物及びシクロヘキサンテトラカルボン酸二無水物等の脂環式テトラカルボン酸二無水物、ブタンテトラカルボン酸二無水物等の脂肪族テトラカルボン酸二無水物等が挙げられる。

TDAと1級ジアミンとを反応、重合させポリアミミック酸中間体とした後、該中間体を脱水閉環イミド化する方法は特に限定する必要はない。

この際、用いるTDAと1級ジアミン両者のモ

ル比は0.8～1.2であることが好ましい。通常、重合反応同様、これら二成分のモル比が1に近い程生成する重合体の重合度は大きくなる。

重合度が小さすぎると配向処理剤として使用する際にポリイミド樹脂膜の強度が不十分で、液晶の配向が不安定となる。

又、重合度が大きすぎるとポリイミド樹脂膜形成時の作業性が悪くなる場合がある。

従って本反応における生成物の重合度nは4～1000とするのが好ましい。

TDAと1級ジアミンとを反応、重合させてポリアミミック酸中間体とした後、該中間体を脱水閉環イミド化する一般的な方法としては、N-メチルピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、γ-ブチロラクトン等の有機極性溶剤中で反応、重合を行いポリアミミック酸中間体溶液とし、ポリアミミック酸中間体溶液をそのまま基板上に塗布し、基板上で加熱イミド化してポリイミド被膜を形成することができる。

TDAと1級ジアミンとを反応、重合させポリ

アミック酸中間体とするための反応温度は $-20 \sim 150$ ℃の任意の温度を選択できるが、特に $-5 \sim 100$ ℃の範囲が好ましい。

又、基板上で加熱イミド化させる温度は $150 \sim 400$ ℃の任意の温度を採用できるが、特に $150 \sim 350$ ℃の範囲が好ましい。

イミド化温度が 150 ℃以下だとイミド化率が 20% 以下となり、液晶の配向が不安定となる。

又 350 ℃以上だと塗膜が着色し、液晶セルの表示上の問題となる。

本発明のポリイミド樹脂は溶媒に溶解するという特徴を有し、従って得られたポリアミック酸中間体を溶液中でそのままイミド化してポリイミド溶液とすることができ、得られたポリイミドを単離し、適当な溶媒に溶解してポリイミド溶液とすることもできる。

この溶液を基板上に塗布し、溶媒を揮発させることにより基板上にポリイミド被膜を形成させることもできる。

この場合、ポリアミック酸中間体をポリイミド

樹脂に転化するには、通常は加熱により脱水閉環させる方法が採用される。

この加熱脱水による閉環温度は、 $100 \sim 350$ ℃で、好ましくは $120 \sim 250$ ℃の任意の温度を選択できる。

又ポリアミック酸中間体をポリイミド樹脂に転化する他の方法としては、公知の脱水閉環触媒を使用して化学的に閉環することもできる。

このようにして透明電極の付いたガラス又はプラスチックフィルム等の透明基板上に膜厚 $200 \sim 300 \text{ \AA}$ のポリイミド樹脂膜を形成し、次いでポリイミド樹脂層をラビング処理することにより液晶セル用配向処理剤とすることができる。

(ホ) 発明の効果

本発明の液晶セル配向処理剤は、透明電極の付いたガラス或いはプラスチックフィルム等の透明基板上にポリイミド樹脂膜を形成せしめ、次いでラビング処理を行うことにより、液晶分子を均一且つ平行に配向させることができ、更に液晶セル駆動時に優れた電圧保持特性を得ることができる。

τ : 電圧緩和時間 (秒)

b) イミド化率の測定

各試料のIRスペクトル測定(KBr法)を行い、 1385 cm^{-1} のイミド基に由来するピークの吸光度よりイミド化率を算出する。

実施例 1

2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン 41.05 g(0.1 モル)及びTDA 29.88 g(0.0995 モル)をN-メチル-2-ピロリドン(以下、NMPと略す)400 g中、室温で10時間反応させポリアミック酸中間体溶液を調製した。

得られたポリアミック酸中間体の還元粘度 η_{sp}/C は 1.14 dl/g (0.5重量%NMP溶液、 30°C)であった。

この溶液をNMPにより総固形分を2%に希釈後、透明電極付ガラス基板に 3500 rpm でスピコートし、 170°C で60分間加熱処理してポリイミド樹脂膜を形成した。得られたポリイミド樹脂のIRスペクトルよりイミド化率は45%であった。

以下に実施例を示し、本発明を更に詳細に説明するがこれらに限定されるものではない。

(ヘ) 実施例

下記に電圧保持特性及びイミド化率の測定法について記す。

a) 液晶セルの電圧保持特性の測定法

ポリイミド被膜を形成した透明電極付基板を布でラビングした後、 $7 \mu\text{m}$ のスペーサーを挟んでラビング方向を直交にして組立て、液晶(メルク社:ZLI-2293)を注入してTNセルを作製する。

このセルをクロスニコル中で回転し、明暗の回転からセルの配向性を目視判定する。

又、このセルに9ボルト/1ヘルツ、パルス幅5ミリ秒のパルス電圧を印加し、1秒後の電圧降下を測定し、電圧保持特性として次式より電圧緩和時間を算出する。

$$V = V_0 \cdot \exp(-t/\tau)$$

V_0 : 初期印加電圧 (9 V)

t : 時間 (1 秒)

V : t 秒後の端子電圧 (V)

実施例 2

実施例1で得られたポリアミック酸中間体溶液 50 g にイミド化触媒として無水酢酸 10.8 g、ピリジン 5.0 g を加え、50℃で3時間反応させポリイミド樹脂溶液を調製した。

この溶液を500 mlのメタノール中に投入し、得られた白色沈澱をろ別乾燥し、白色のポリイミド樹脂粉末を得た。

得られたポリイミド樹脂の還元粘度 η_{sp}/C は 1.04 dl/g (0.5 重量% NMP 溶液、30℃) であった。

又、このIRスペクトルよりイミド化率は100%であった。

この粉末0.6 gをγ-ブチロラクトン 29.4 g に溶解し、総固形分を2%として透明電極付ガラス基板に 3500 rpm でスピンコートし、170℃で60分間加熱処理してポリイミド樹脂膜を形成した。

実施例 3

ジアミノフェニルメタン 19.83 g (0.1 モル)、

及びTDA 29.88 g (0.0995モル) をNMP 280 g 中、室温で10時間反応させポリアミック酸中間体溶液を調製した。

得られたポリアミック酸中間体の還元粘度 η_{sp}/C は 1.08 dl/g (0.5 重量% NMP 溶液、30℃) であった。

この溶液をNMPにより総固形分を2%に希釈後、透明電極付ガラス基板に 3500 rpm でスピンコートし、170℃で60分間加熱処理してポリイミド樹脂膜を形成した。

得られたポリイミド樹脂のIRスペクトルよりイミド化率は40%であった。

比較例 1

2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン 41.05 g (0.1 モル) 及びピロメリット酸二無水物 21.95 g (0.099 モル) をNMP 350 g 中、室温で5時間反応させポリアミック酸中間体溶液を調製した。

得られたポリアミック酸中間体の還元粘度 η_{sp}/C は 1.10 dl/g (0.5 重量% NMP 溶液、30℃)

であった。

この溶液をNMPにより総固形分を2%に希釈後、透明電極付ガラス基板に 3500 rpm でスピンコートし、170℃で60分間加熱処理してポリイミド樹脂膜を形成した。

得られたポリイミド樹脂のIRスペクトルよりイミド化率は35%であった。

比較例 2

実施例1で得られたポリアミック酸中間体溶液をNMPにより総固形分を2%に希釈後、透明電極付ガラス基板に 3500 rpm でスピンコートし、120℃60分間加熱処理してポリイミド樹脂膜を形成した。

得られたポリイミド樹脂のIRスペクトルよりイミド化率は10%であった。

表-1に実施例1～3及び比較例1～2の液晶セル特性を示す。

表-1より本発明の配向処理剤は、優れた電圧保持特性を有することが分る。

表-1 液晶セル特性

	配向性	電圧緩和時間	τ (秒)
実施例 1	良		4.5
実施例 2	良		3.8
実施例 3	良		4.2
比較例 1	良		2.3
比較例 2	不良		—

特許出願人 日産化学工業株式会社

THIS PAGE BLANK (USPTO)